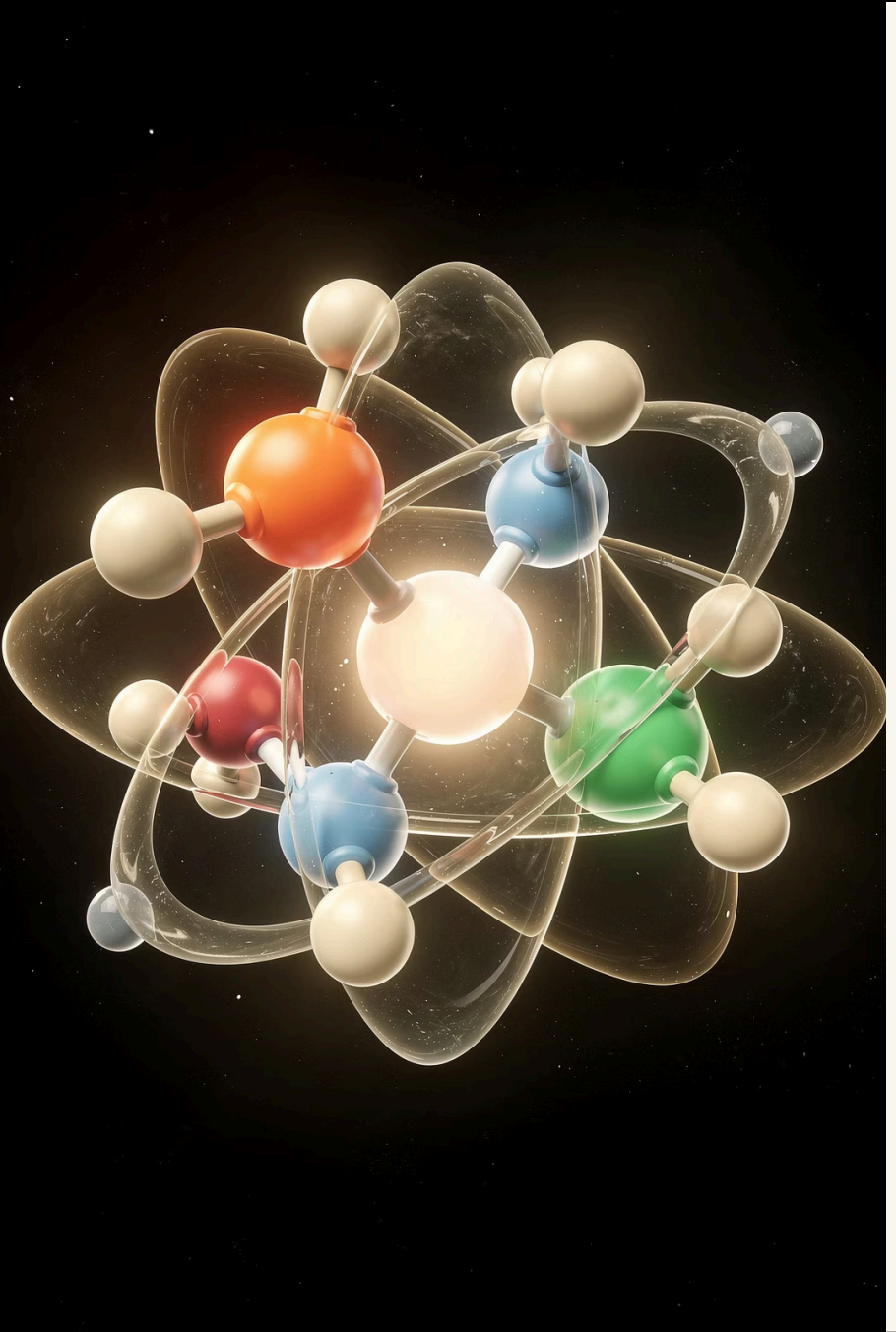


Eterlerin İsimlendirilmesi, Sentezi ve Varlık Alemindeki Yeri

Williamson Eter Sentezi Üzerine Kapsamlı Bir İnceleme

Ders Sunumu

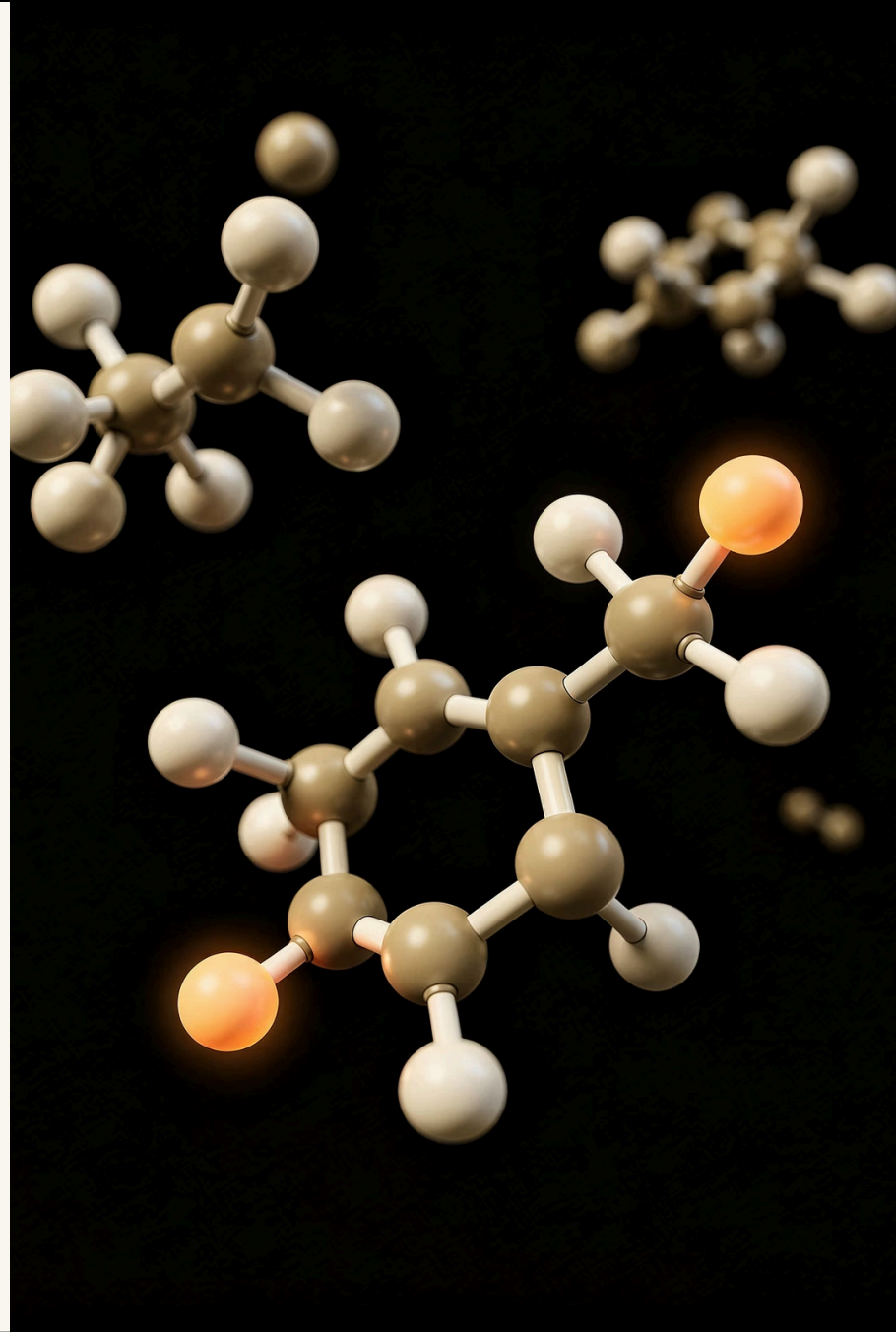
TERADİGMA

Giriş: Atomların Ötesindeki Nizam

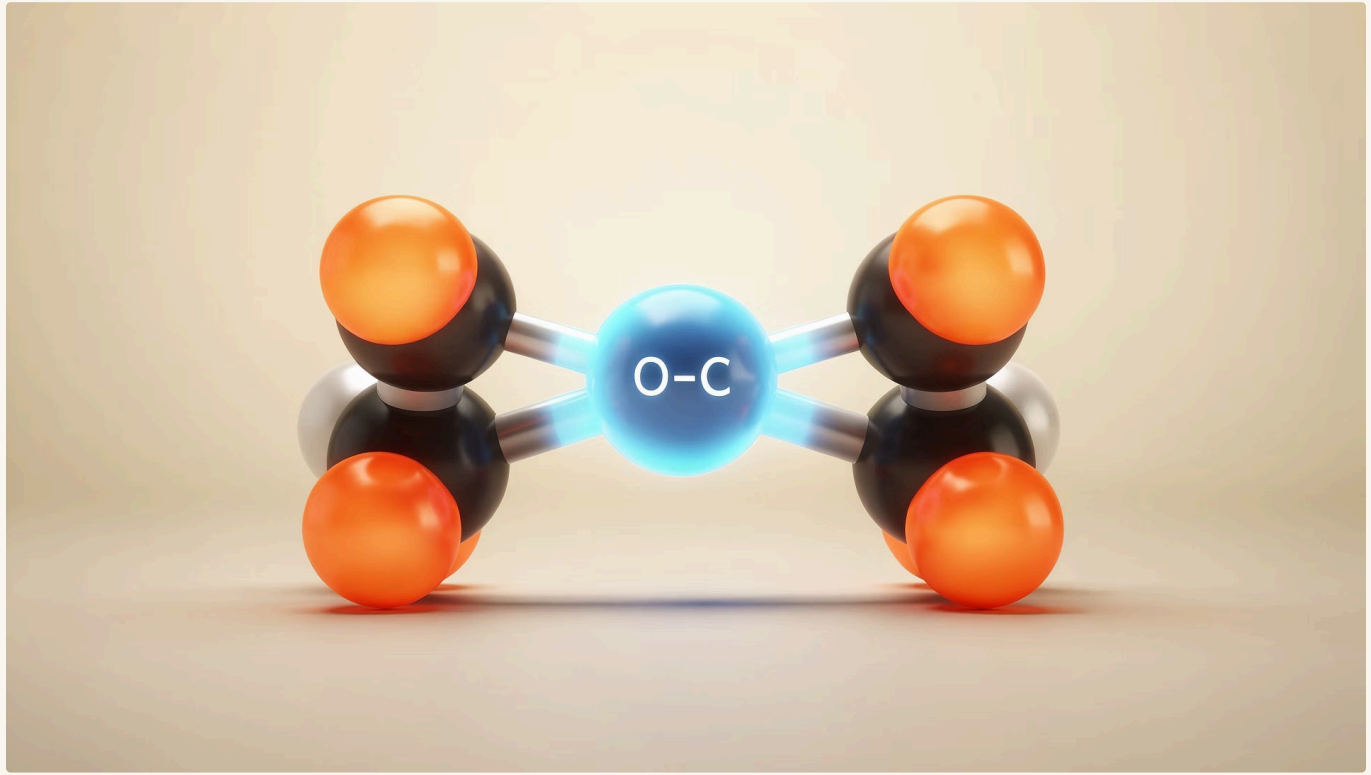
Karbon, hidrojen ve oksijen — tek başlarına renksiz, kokusuz, sıradan elementler.

Belirli bir tertip ve nizam altında bir araya getirildiklerinde ise renk, koku, çözücülük ve hatta anestezi gibi kendilerinde bulunmayan nitelikler tezahür eder.

> Cansız ve şuursuz atomların, kendilerinde bulunmayan özellikleri nasıl sergilediği sorusu, kimya ilminin bizi götürdüğü asıl tefekkür noktasıdır.



Eter Nedir? Temel Yapı



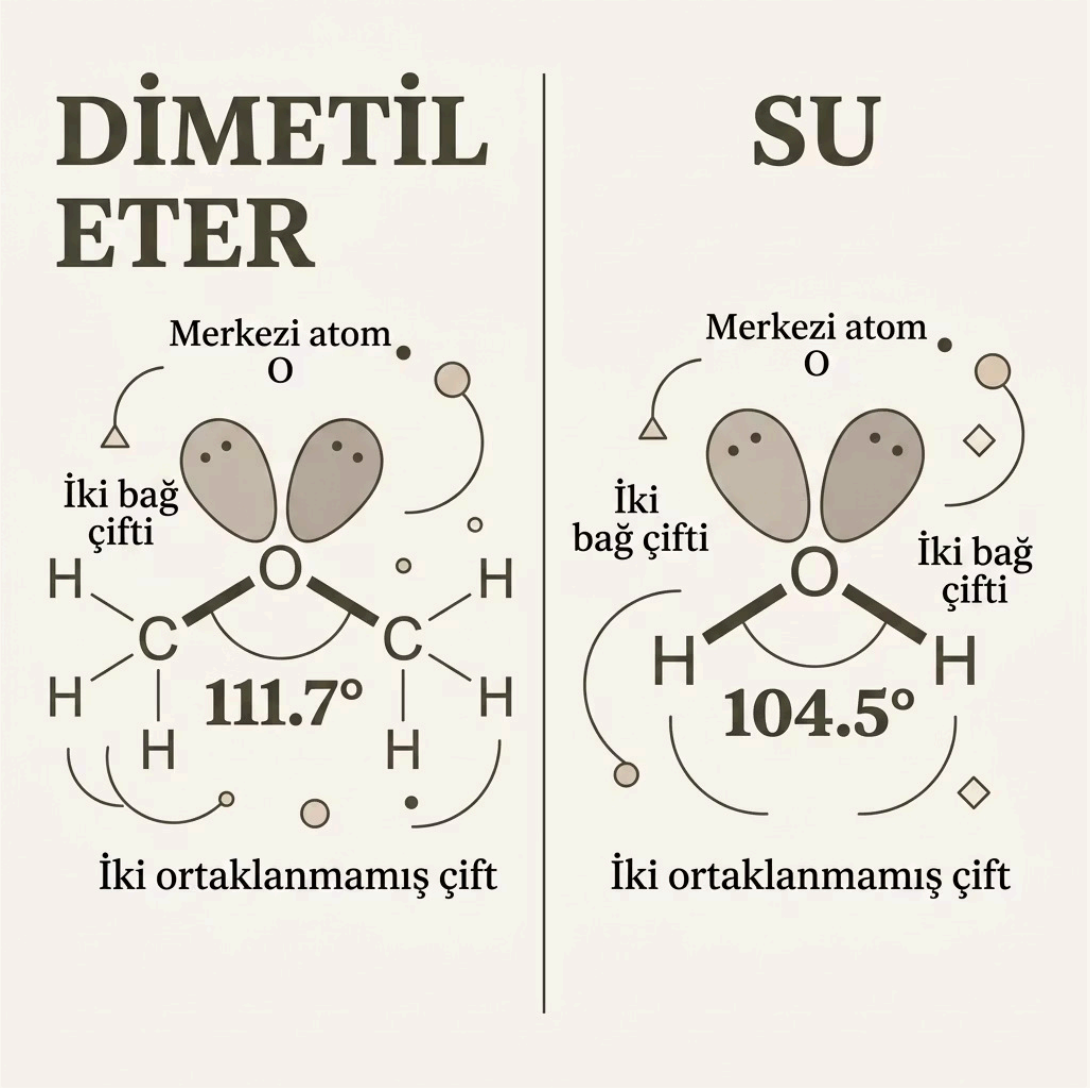
Eterler, R–O–R′ genel formülüyle ifade edilen, oksijen atomunun iki organik gruba (alkil veya aril) bağlandığı bileşiklerdir.

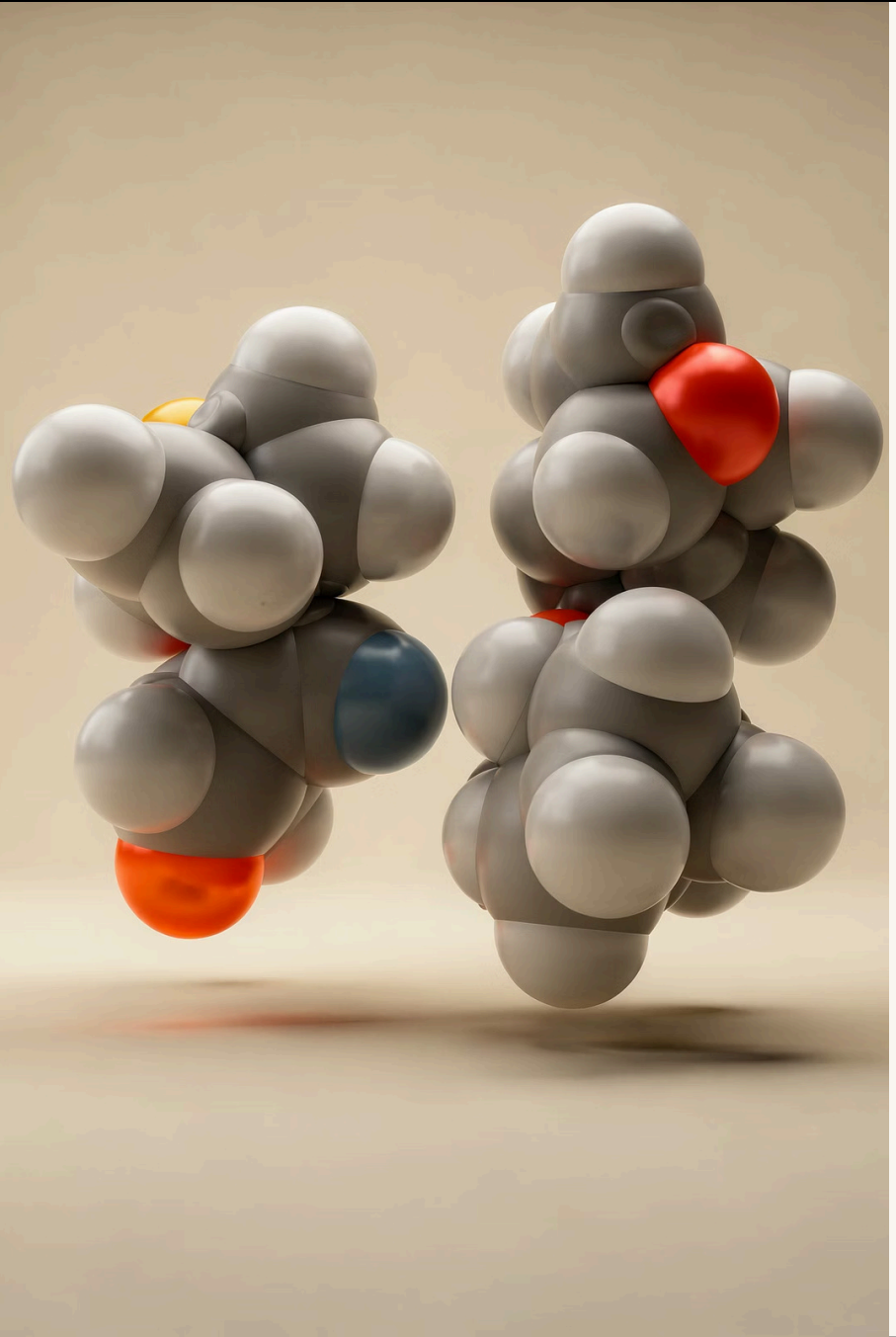
- Su molekülündeki (H–O–H) her iki hidrojenin organik gruplarla yer değiştirmesinden türetilmiş bir yapı olarak düşünülebilir
- Ancak bu yapısal benzerliğe karşın, eterler suyun aksine hidrojen bağı donörü değildir
- Bu fark, fiziksel özelliklerinde köklü bir farklılaşmaya yol açar

Eter Bağının Moleküler Geometrisi

Eterlerdeki oksijen atomu sp^3 hibritleşmesi yapmış durumdadır; iki bağlayıcı elektron çifti ve iki ortaklanmamış elektron çifti taşır.

- VSEPR teorisine göre dört elektron grubu, uzayda mümkün olan en uzak konumlara yerleşecek şekilde tanzim edilmiştir
- İdeal tetrahedral açı 109.5° iken, dimetil eterde C–O–C bağ açısı 111.7° olarak ölçülmüştür
- Su molekülündeki H–O–H açısı (104.5°) ile kıyaslandığında bu genişleme belirgindir





Bağ Açısının Genişlemesinin Sebebi: Sterik İtme

Bağ açısındaki genişleme, oksijene bağlı metil gruplarının hidrojen atomlarına kıyasla çok daha büyük bir hacme sahip olmasından kaynaklanır.

Sterik Etki

Metil gruplarının birbirine çarpmasını engellemek için bağ açısı genişletilmiş olmaktadır

Bent Kuralı

Oksijen, daha elektronegatif karbona daha fazla p-karakterli orbital tahsis eder

Nihai Geometri

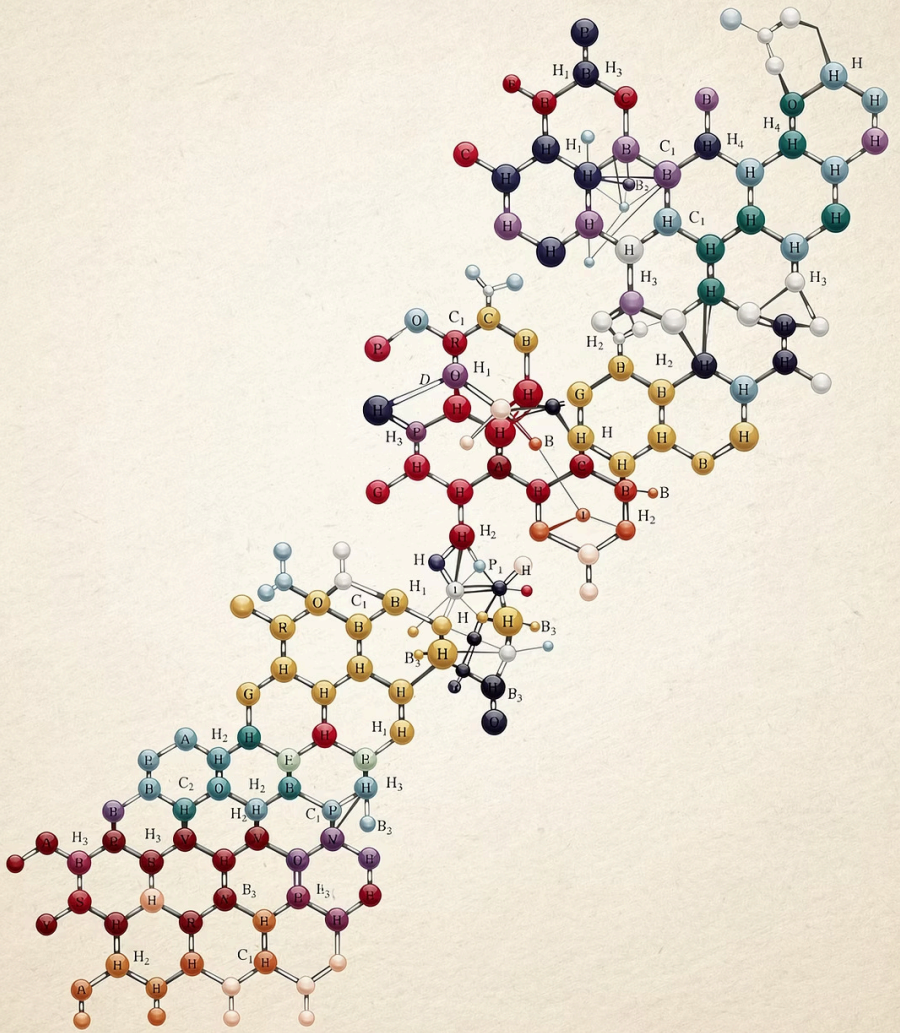
Alkil gruplarının sterik gereksinimleri, elektronik eğilimlerle dengelenerek nihai geometriyi belirler

> Atomların fiziksel yasalar çerçevesinde en kararlı ve düşük enerjili hali alacak şekilde tanzim edildiği bu geometride rastlantıya yer yoktur.

İsimlendirme: Yaygın (Common) Sistem

Basit eterler için oksijene bağlı alkil/aril grupları alfabetik sıraya göre söylenir, sonuna "eter" eklenir.

- Simetrik eterlerde "di-" öneki kullanılır → $CH_3CH_2–O–CH_2CH_3$: **Dietil eter**
- Asimetrik eterlerde alfabetik sıra gözetilir → $CH_3–O–C(CH_3)_3$: **tert-Bütil metil eter** (MTBE)
- "tert" ve "sek" önekleri alfabetik sıralamada dikkate alınmaz; "izo" alınır



İsimlendirme: IUPAC Sistematiği — Ana İlkeler

Daha karmaşık yapılar için standart olan IUPAC sisteminde eter grubu bir sübstitüent olarak kabul edilir.

01

Ana Zincir Seçimi

Oksijene bağlı gruplardan daha uzun karbon zinciri ana zincir olarak seçilir

02

Alkoksi Grubu

Daha kısa grup, oksijen atomuyla birlikte alkoksi grubu adını alır (alkan ismi + -oksi eki)

03

Numaralandırma

Alkoksi grubunun bağlı olduğu karbona, ana zincirde mümkün olan en küçük numara verilir

IUPAC İsimlendirme: Örnekler

Metoksi / Etoksi

$CH_3–O–$ → Metoksi

$CH_3CH_2–O–$ → Etoksi

1-Metoksipropan

$CH_3–O–CH_2CH_2CH_3$ → Ana zincir propan, metoksi 1. karbonda

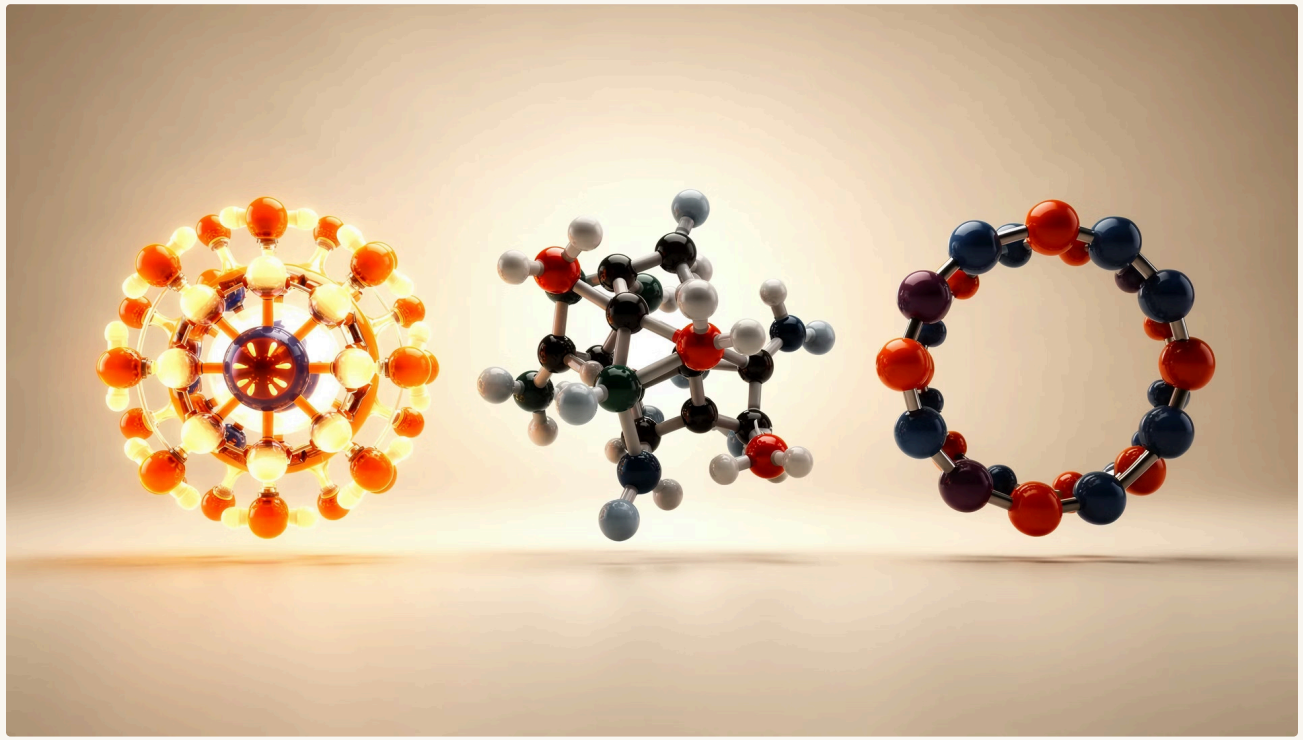
Etoksibenzen (Fenetol)

$CH_3CH_2–O–C_6H_5$ → Benzen halkası daha büyük olduğu için ana yapıdır

Anisol

Metoksibenzen: benzen halkasına metoksi grubunun bağlandığı yapı; parfümeride değerlendirilir

Eterlerin Sınıflandırılması



Basit (Simetrik) Eterler

R ve R′ gruplarının aynı olduğu yapılar — Dietil eter

Karışık (Asimetrik) Eterler

R ve R′ gruplarının farklı olduğu yapılar — Etil metil eter

Siklik Eterler

Oksijen atomunun bir karbon halkasının parçası olduğu yapılar

Siklik Eterlerin Alt Sınıfları

Epoksitler (Oksiranlar)

Üç üyeli halkalı eterler; yüksek halka gerilimi nedeniyle son derece reaktiftirler

Tetrahidrofuran (THF)

Beş üyeli doymuş halkalı eter; organik sentezde çok yaygın bir çözücüdür

1,4-Dioksan

Altı üyeli, iki oksijen atomu içeren halkalı eter

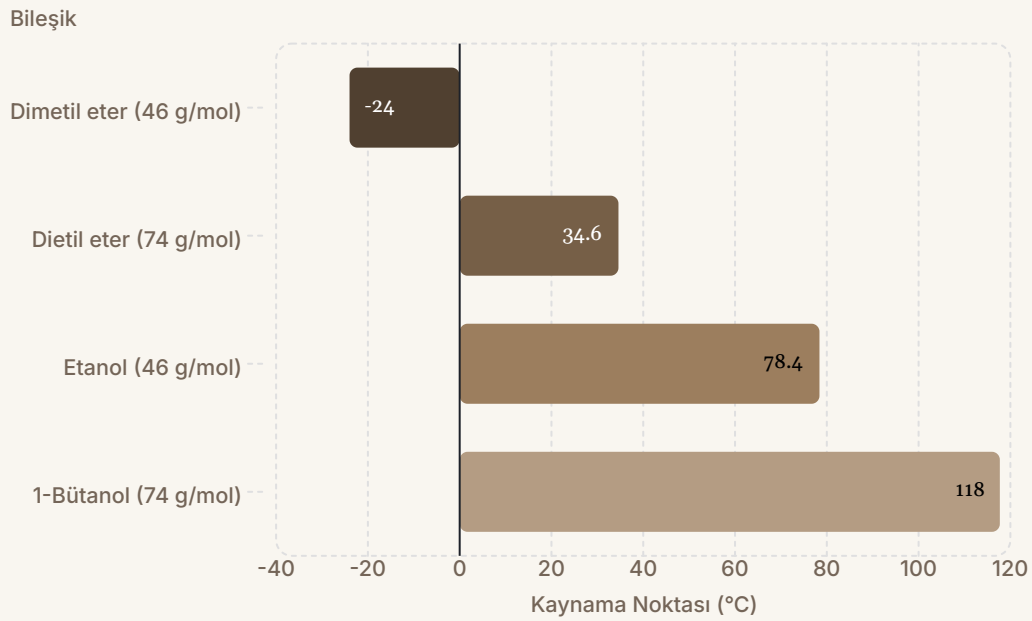
Taç Eterler

Çok sayıda oksijen atomu içeren makrosiklik polieterler; metal katyonlarını hapsedebilme özelliğine sahiptirler

Kaynama Noktası: Hidrojen Bağının Belirleyici Rolü

Eterler, C–O bağlarının polaritesi nedeniyle dipol-dipol etkileşimine sahipken, oksijene doğrudan bağlı bir hidrojen içermedikleri için kendi aralarında hidrojen bağı kuramazlar.

> Aynı atomlara sahip (izomer) etanol ile dimetil eter arasında 100°C'den fazla kaynama noktası farkı, yalnızca atomların dizilişindeki değişiklikten kaynaklanır.



Uçuculuk ve Anestezi Bağlantısı

Dietil eterin düşük kaynama noktası (34.6°C), onun kolayca buharlaşmasını ve inhalasyon anestezisi olarak kullanılabilmesini mümkün kılar.

Uçuculuk Mekanizması

Alkollerdeki hidrojen bağları molekülleri birbirine sıkıca bağlarken, eterlerde bu tutkalın yokluğu çok daha yüksek uçuculuğu beraberinde getirir

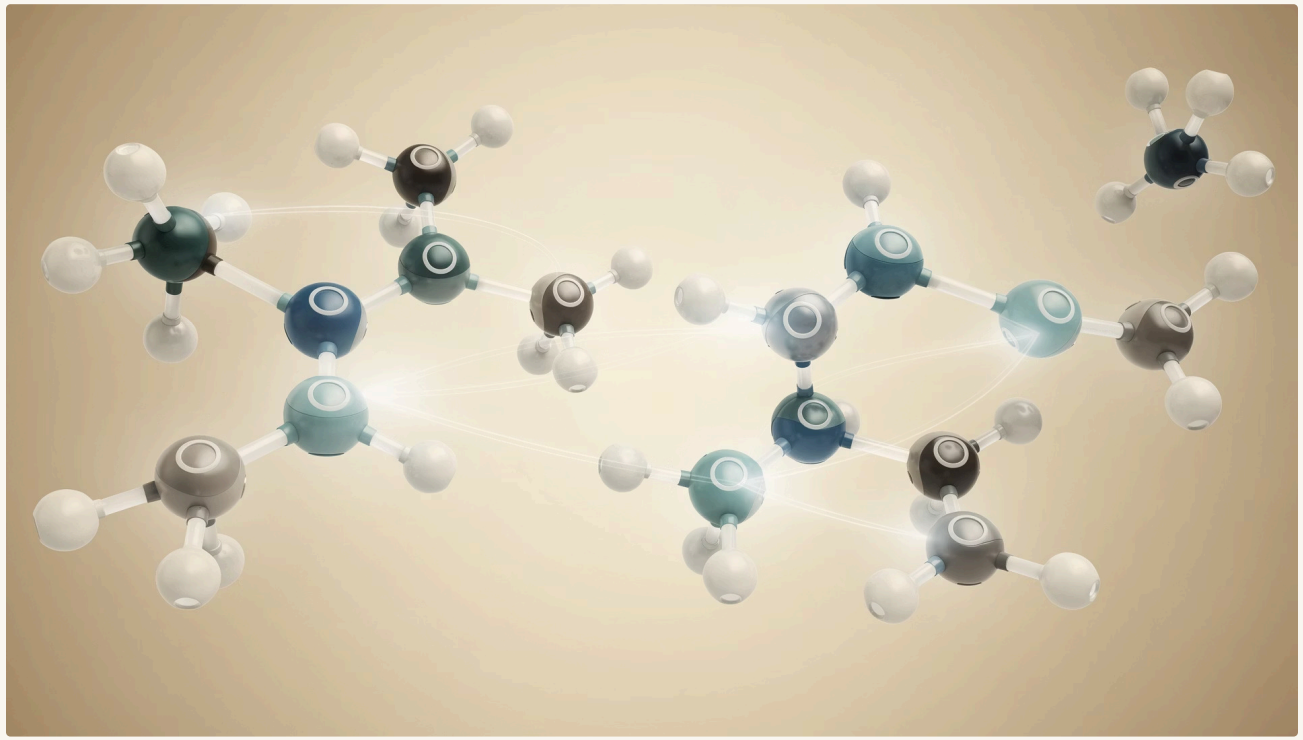
Tarihi Keşif

Dietil eter, 1846'da William T.G. Morton tarafından ilk kez cerrahi anestezide kullanılmış ve tıp dünyasında bir devrim oluşturmuştur

Biyolojik Etki

Eterin sinir hücresi zarlarındaki lipit tabakasında çözünmesi veya GABA reseptörlerine bağlanması yoluyla sinir iletimini geçici olarak durdurduğu gösterilmiştir

Çözünürlük: Eter Oksijeni ve Su Etkileşimi



Eterler kendi aralarında hidrojen bağı kuramasalar da, oksijen üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri aracılığıyla su molekülleriyle hidrojen bağı kurabilirler.

- Dietil eterin sudaki çözünürlüğü 25°C'de yaklaşık 6.9 g/100 mL'dir; benzer yapıdaki 1-bütanolün çözünürlüğüne (7.7 g/100 mL) yakındır
- Karbon zinciri uzadıkça hidrofobik kısım baskın hale gelir ve çözünürlük hızla düşer
- Polar olmayan organik bileşiklerle her oranda karışabilmeleri, eterleri ekstraksiyon işlemlerinde mükemmel bir çözücü konumuna getirir

Çözücü Özelliği: Grignard Reaktiflerindeki Kritik Rol

Koordinasyon İşlevi

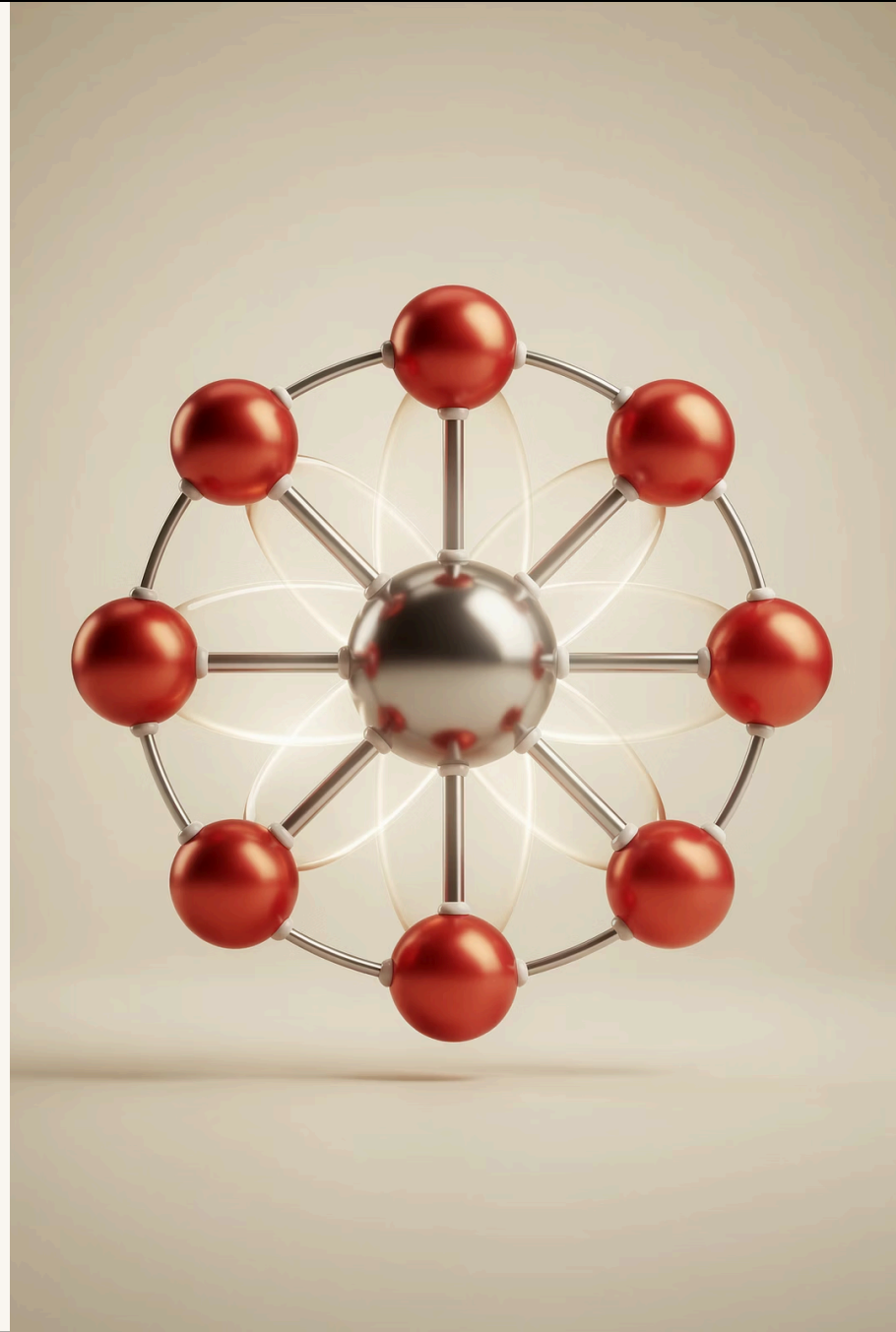
Grignard reaktifleri gibi nükleofillerin hazırlanmasında eter oksijeni, magnezyum atomunu koordine ederek kararlı kılma işlevi görür

Çift Rol

Bu koordinasyon, hem çözücü hem de stabilizatör rolünün tek bir molekülde bir arada kodlanmış olmasıdır

Faz Ayrımı

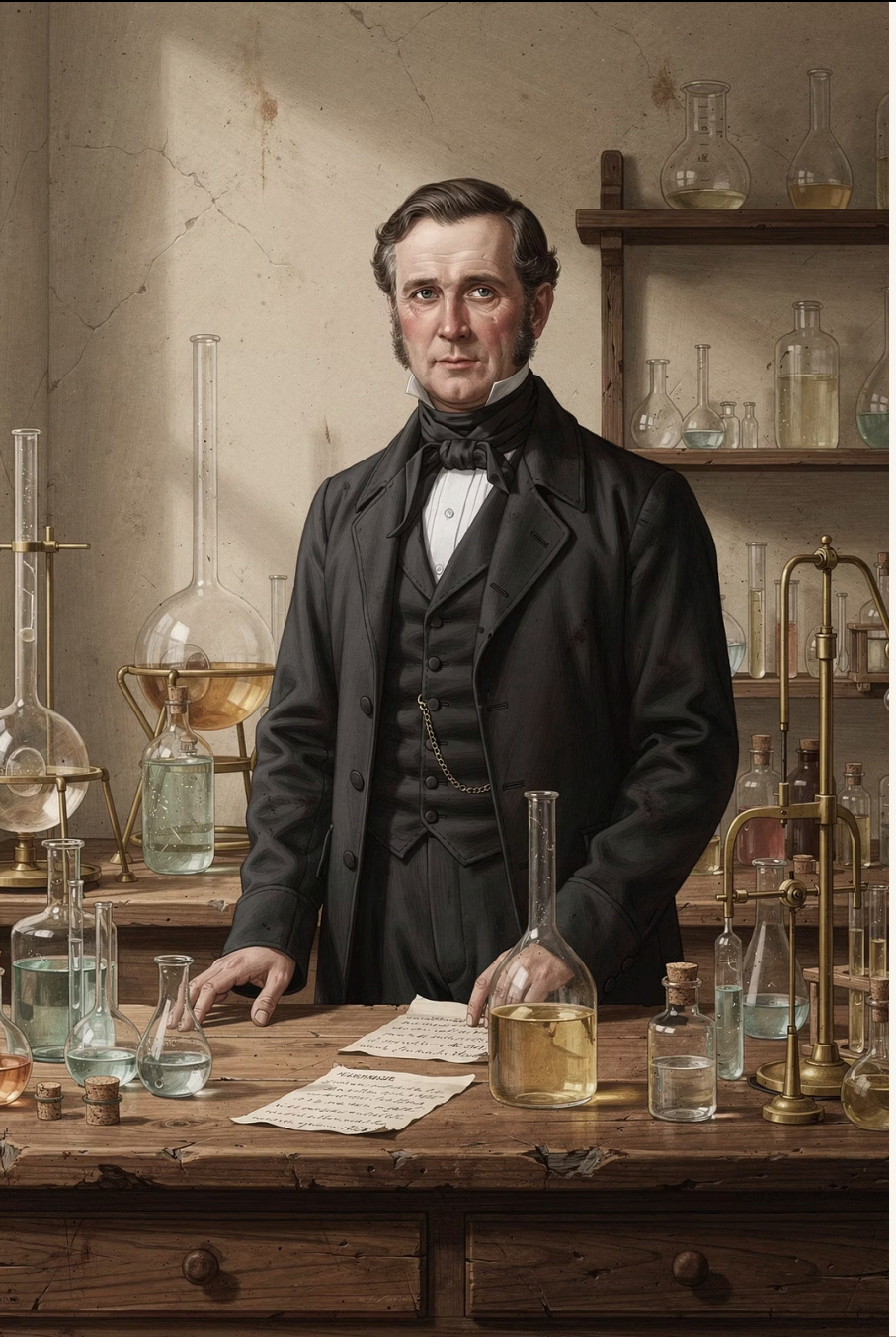
Dietil eterin yoğunluğu 0.713 g/cm^3; su ile karıştırıldığında üst fazda toplanır — faz ayrımı işlemlerinde belirleyicidir



Yanıcılık ve Peroksit Oluşumu

Eterler son derece yanıcıdırlar ve laboratuvar güvenliği açısından dikkat gerektiren bir madde sınıfı oluştururlar.

- Hava ile temas ettiklerinde zamanla patlayıcı peroksitler oluşturabilirler
- Bu özellik, eterlerin saklanma ve kullanım koşullarına ilişkin özel tedbirler alınmasını zorunlu kılar



Williamson Eter Sentezi: Tarihsel Arka Plan ve Genel Çerçeve

1850 yılında Alexander William Williamson tarafından keşfedilen bu sentez, eterlerin sentezinde kullanılan en temel ve en çok yönlü yöntemdir.

1

Temel Prensip

Bir alkoksit iyonunun (güçlü nükleofil) birincil alkil halojenür (elektrofil) ile yer değiştirme tepkimesine girmesi

2

Mekanizma

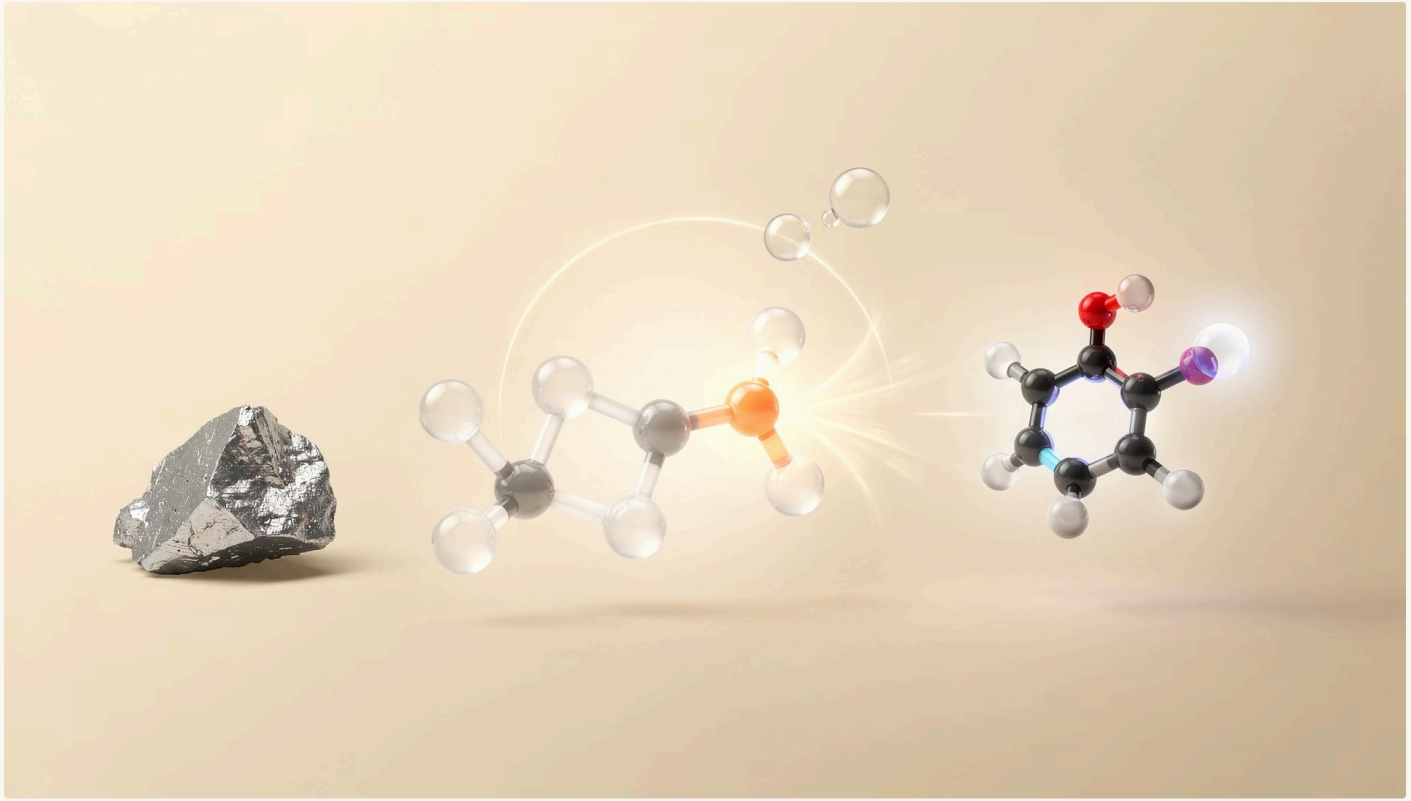
SN2 (Bimoleküler Nükleofilik Sübstitüsyon) mekanizması üzerinden yürütülür

3

Deterministik Süreç

Belirli bir zamanlama, enerji ve geometri gerektiren deterministik bir süreçtir

Birinci Adım: Alkoksitin Hazırlanması



İlk aşamada alkol (R–OH), güçlü bir baz ile etkileşime sokularak nötr halden reaktif alkoksit iyonuna ($R–O^-$) dönüştürülür.

Kullanılan Bazlar

NaH, $NaNH_2$ veya sodyum metali (Na)

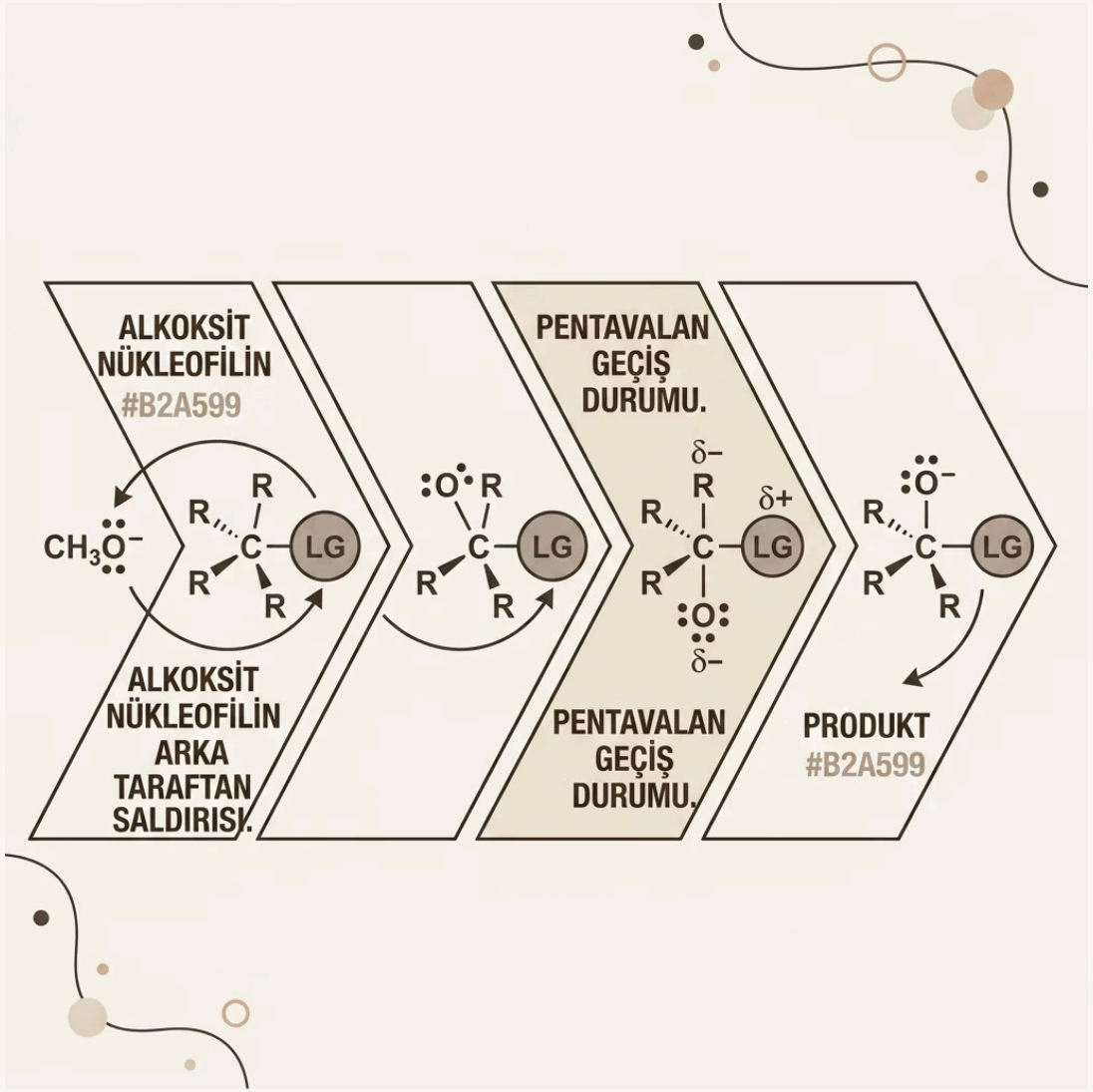
Reaksiyon

$2R–OH + 2Na \rightarrow 2R–O^-Na^+ + H_2$

Dönüşüm

Kararlı ve sakin bir molekül olan alkol, bu müdahaleyle aktif ve bağ kurmaya hazır bir forma sokulmuş olur

İkinci Adım: Nükleofilik Saldırı ve Geçiş Hali



Alkoksit iyonu, alkil halojenürdeki kısmi pozitif yüklü karbon atomuna yaklaşır; ancak bu yaklaşma yönü serbestçe seçilmiş değildir — tam olarak arka taraftan (backside attack) gerçekleşmesi zorunludur.

- Nükleofilin dolu orbitali (HOMO), elektrofilin boş antibağ orbitali (σ*) ile etkileşime girer; en verimli açı 180 derecedir
- Geçiş halinde karbon atomu geçici olarak beş grupla etkileşim halindedir (pentavalent geçiş hali)
- Karbon atomunun geometrisi rüzgarda ters dönen bir şemsiye gibi tersyüz olur: **Walden İnversiyonu**

Kiral Merkez ve Konfigürasyon Tersyüzü

Konfigürasyon Tersyüzü

Eğer başlangıç maddesi kiral bir karbon içeriyorsa, ürünün R/S konfigürasyonu tersine döner

Geometrik Zorunluluk

Bu konfigürasyon tersyüzü, SN2 mekanizmasının kaçınılmaz bir geometrik sonucudur

Tek Geçiş Hali

Reaksiyon koordinat diyagramında yalnızca tek bir tepe noktası bulunur; ara ürün oluşmaz

Sterik Engel

Sterik engeller aktivasyon enerjisi bariyerini (Ea) yükselterek reaksiyonu yavaşlatır veya durdurur

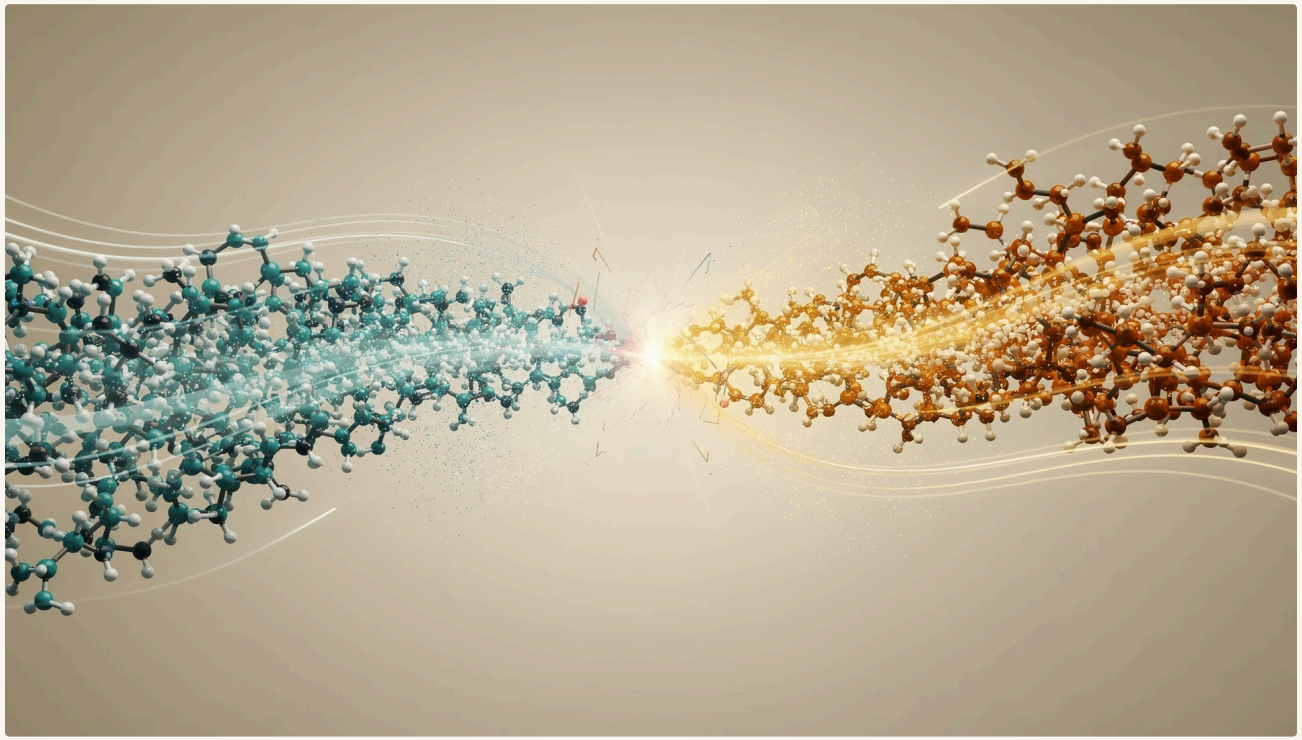
Reaksiyon Kinetiği

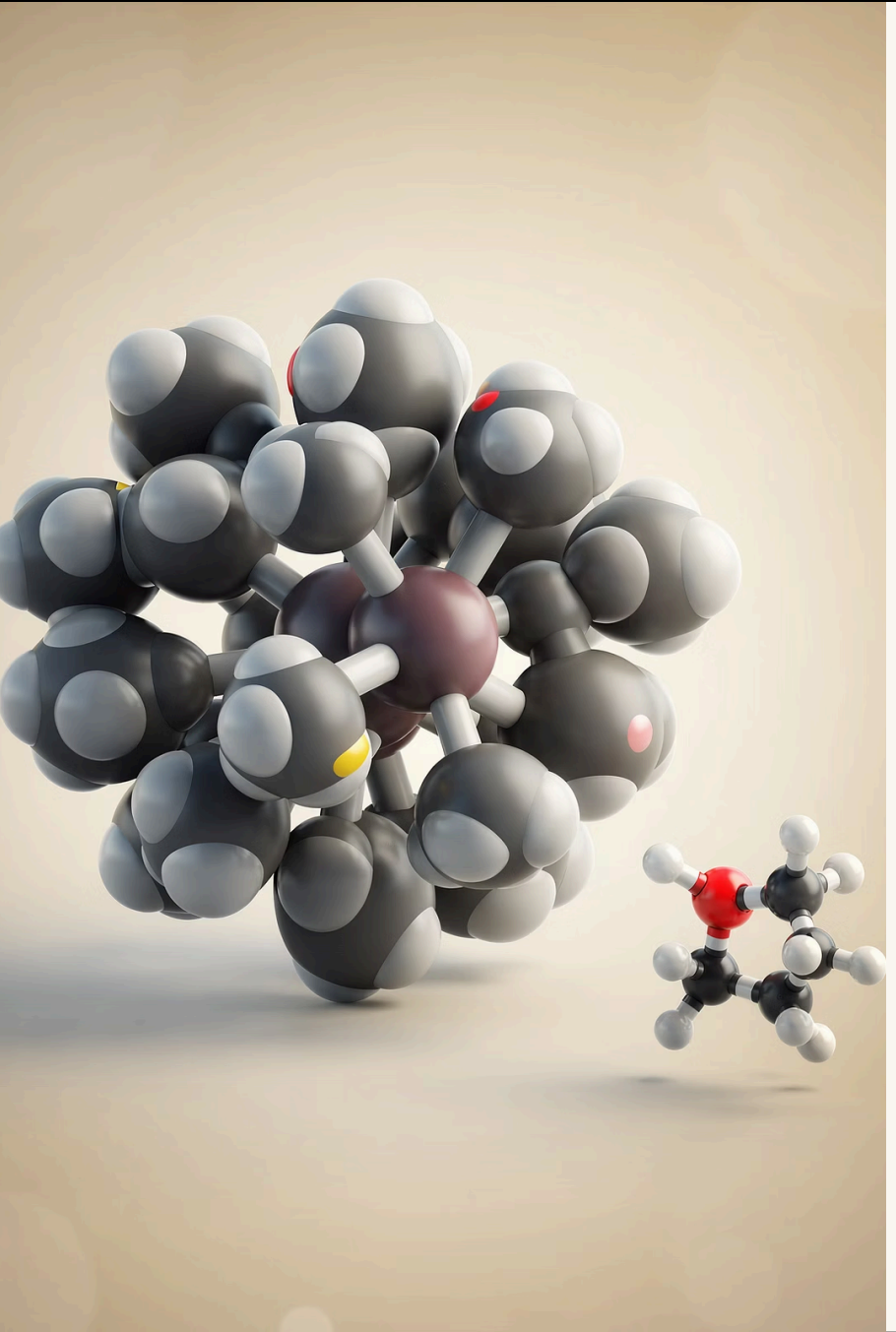
Williamson sentezi ikinci dereceden kinetik izler; reaksiyon hızı hem alkoksitin hem de alkil halojenürün konsantrasyonuna bağlıdır:

> Hız = k × [Alkoksit] × [Alkil Halojenür]

Bu ifade, reaksiyonun iki bileşenin eş zamanlı katılımıyla gerçekleştiğini ortaya koyar.

ⓘ Konsantrasyonlardan birinin sıfıra inmesi reaksiyonu tamamen durdurur.





Alkil Halojenürün Yapısına Bağlı Sınırlama

SN2 mekanizması sterik etkilere son derece hassastır; bu nedenle elektrofil olarak kullanılacak alkil halojenürün metil veya birincil (primer) yapıda olması şarttır.

1

Primer Alkil Halojenür

Sterik engel düşük → SN2 başarılı → Eter oluşur

2

Sekonder / Tersiyer

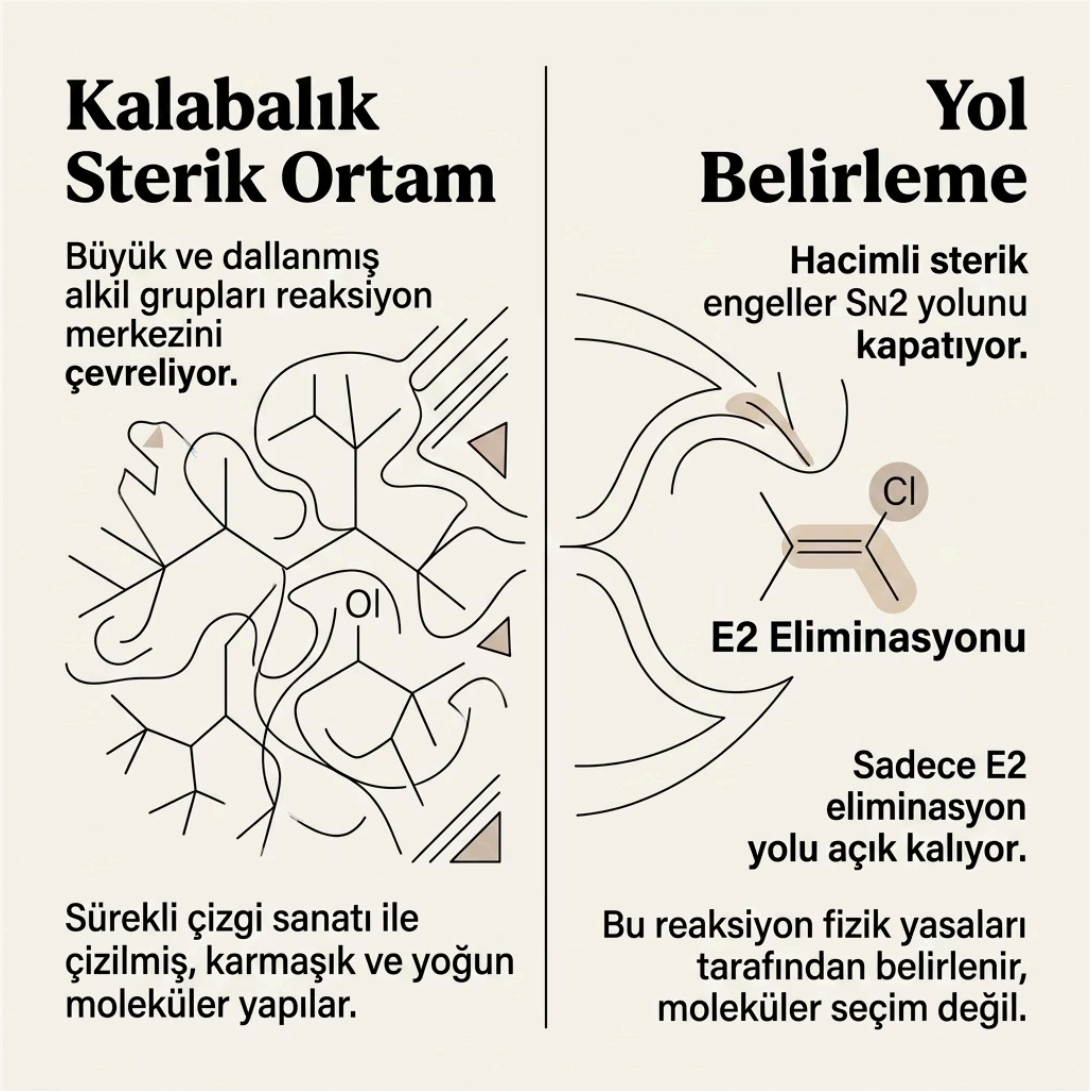
Sterik engel yüksek → Arka kapıdan giriş fiziksel olarak olanaksız

3

E2 Eliminasyonu

Alkoksit baz olarak davranır → Proton koparılır → Eter yerine alken oluşur

Eliminasyon ile Sübstitüsyon Yarışı: Fiziksel Yasaların Yönlendirmesi



Alkoksitin eter mi yoksa alken mi oluşturacağı, moleküllerin "tercih etmesine" değil fiziksel şartların zorunlu kılmasına bağlıdır.

- Kalabalık (sterik engelli) bir ortamda hedefe ulaşılamadığında, var edilen fiziksel yasalar gereği yalnızca eliminasyon yolu açık kalır
- Bu durum, fiziksel yasaların olayların nasıl gerçekleşeceğinin tarifini yaptığını; yasaların kendisinin ise fail olmadığını gösterir
- "Alkoksit eliminasyonu seçti" demek bilimsel değil; doğrusu şudur: o koşullar altında yalnızca eliminasyon yolu etkin olacak şekilde programlanmıştır

Çözücünün Reaksiyon Hızına Etkisi

Kullanılan çözücünün türü, reaksiyon hızını binlerce kat değiştirebilir.

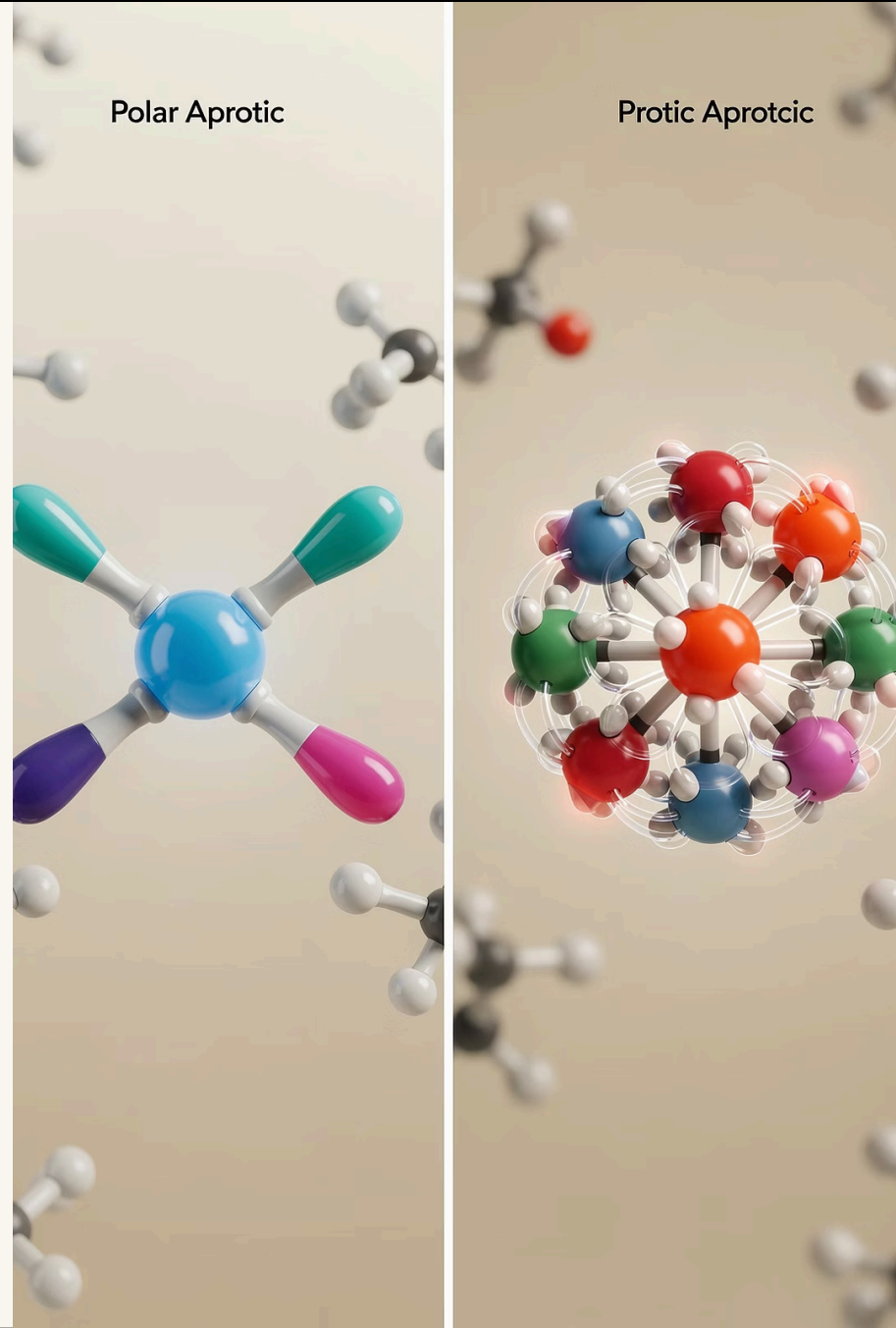
Polar Aprotik Çözücüler

DMSO, DMF, asetonitril: katyonu (Na^+) sararak ortamdan soyutlar, anyonu (alkoksit) serbest ve reaktif bırakır → SN2 reaksiyonunu hızlandırır

Polar Protik Çözücüler

Metanol gibi: alkoksiti hidrojen bağlarıyla sararak reaktiviteyi düşürür → reaksiyonu yavaşlatır

> Bu çözücü etkisi, atomların çevresinin reaksiyonun seyrini belirleyecek şekilde tasarlanmış olduğunu gözler önüne serer.



Güncel Yaklaşım: Mikrodalga Destekli Yeşil Sentez

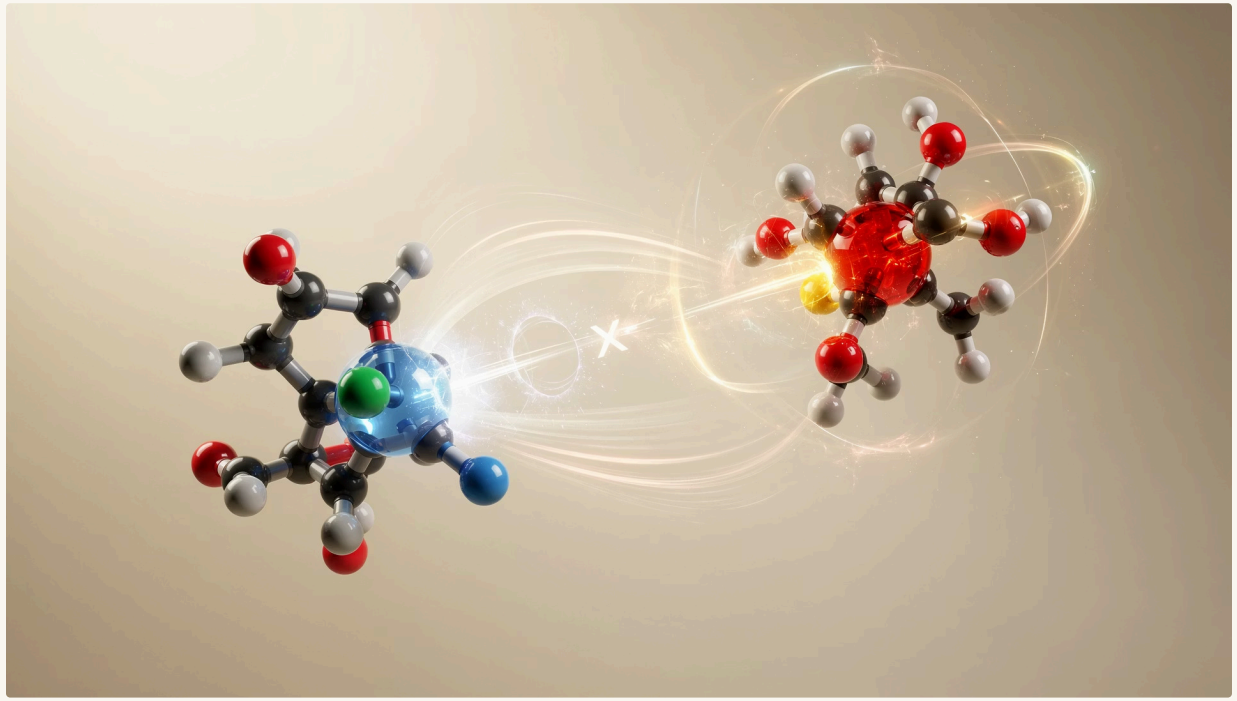
Seema Devasthali ve ekibinin *Current Microwave Chemistry* dergisinde 2025'te yayınladığı çalışmada mikrodalga enerjisinin molekülleri doğrudan titreştirerek ısıtması ile reaksiyon süreleri saatlerden dakikalara indirilmiştir.

- Aynı çalışmada muz kabuğu külünden elde edilen doğal ve sürdürülebilir katı baz katalizörü kullanılmıştır
- Bu sayede toksik ve korozif bazların (NaOH, KOH) kullanımı ortadan kaldırılmıştır
- "Atık" olarak görülen bir maddenin, doğru bilgi ve yöntemle yüksek teknolojili bir kimyasal sürece hizmet edebileceği gösterilmiştir

Güncel Yaklaşım: Hidrürsüz Doğrudan İndirgeyici Eterleşme

Curran, Szydło ve Byrne'ün *Chemical Science* dergisinde 2025'te yayınladığı çalışmada aldehitler ve alkoller asidik ortamda fosfinler kullanılarak birleştirilmektedir.

- Mekanizma: "oksokarbonyum iyonu" adı verilen yüksek enerjili ara ürünün fosfin molekülleri tarafından yakalanması (interception) prensibine dayanır
- Dışarıdan tehlikeli hidrür reaktiflerine gerek kalmadan eter oluşturulabildiği kanıtlanmıştır
- Yöntem, döteryumlu (ağır hidrojenli) eterlerin sentezini olanaklı kılarak ilaç araştırmalarında izotop takibini kolaylaştırmaktadır



Taç Eterler: Angström Düzeyinde Seçicilik

Charles Pedersen tarafından keşfedilen ve Nobel ödülü kazandıran taç eterler, ortalarındaki boşluğun boyutuna göre spesifik metal iyonlarını yakalamak üzere inşa edilmiş makrosiklik yapılardır.

18-Crown-6 ve Potasyum

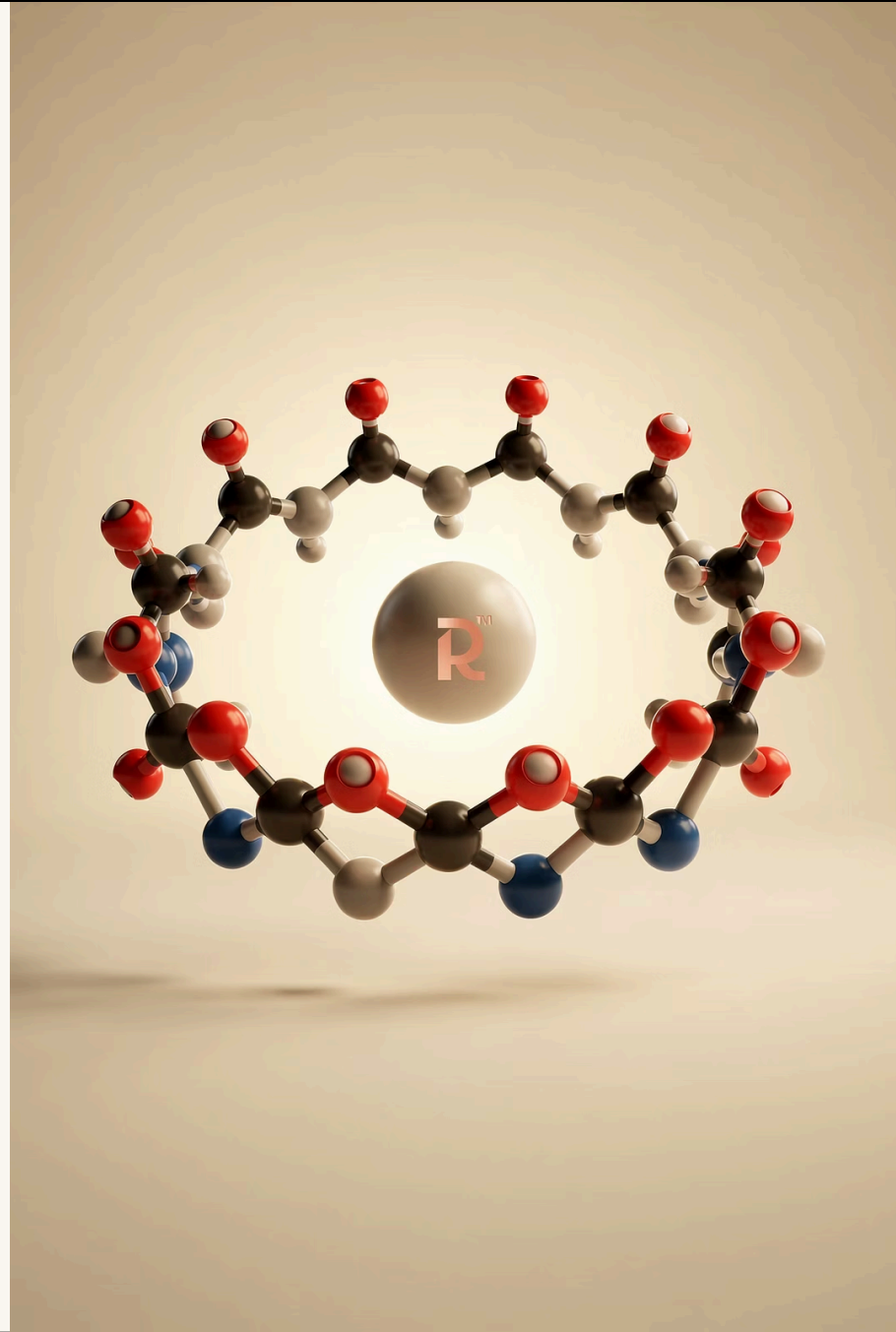
18-crown-6 boşluğu (2.6–3.2 Å) ile potasyum iyonunun çapı (2.66 Å) arasındaki uyum mükemmeldir

15-Crown-5 ve Sodyum

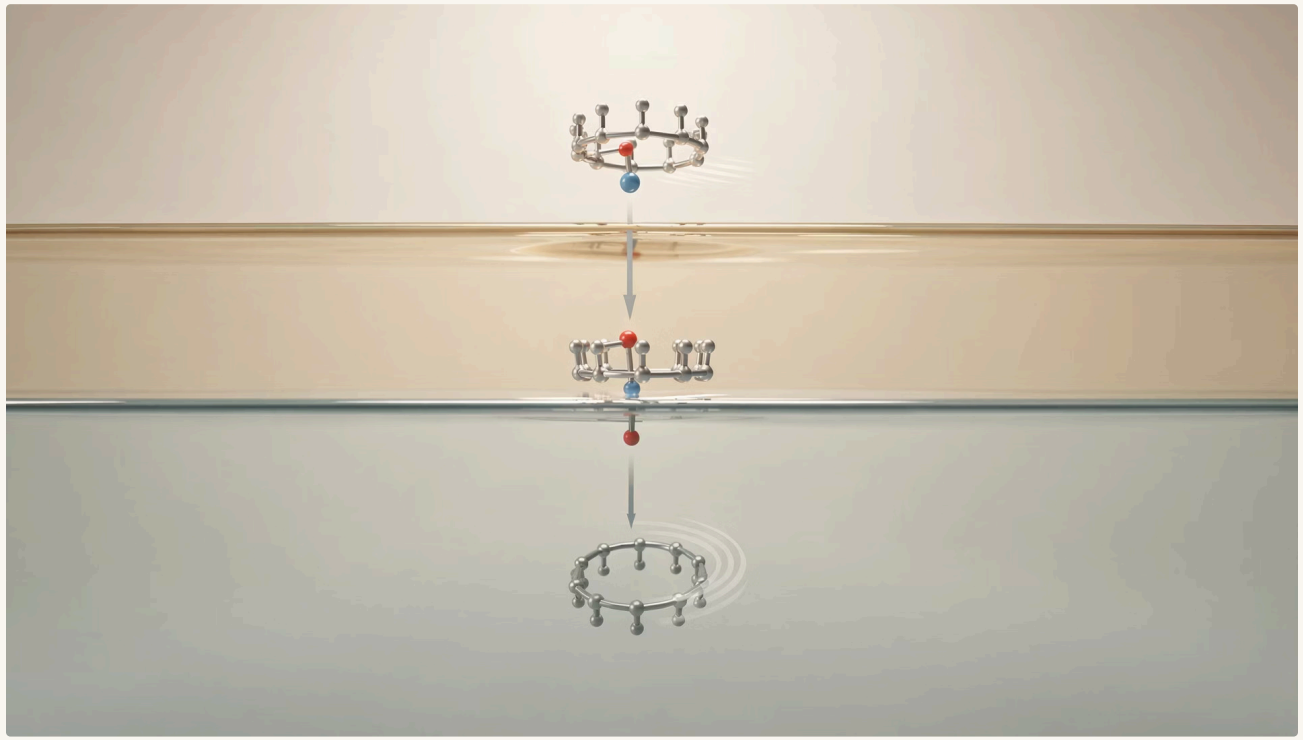
Daha küçük sodyum iyonu (Na^+) için 15-crown-5 uygundur; lityum izotoplarının ayrıştırılmasında dahi kullanılabileceği gösterilmiştir

Kodlanmış Seçicilik

Cansız moleküllerin periyodik tablodaki onlarca element arasından yalnızca birini bu hassasiyetle ayırt edebilmesi, bu yapının belirli bir işlev için kodlanmış olduğunu açıkça ortaya koyar



Faz Transfer Katalizörleri ve İyonik Sıvılar



Klasik Williamson sentezinde reaktiflerin farklı fazlarda bulunması reaksiyonu yavaşlatır; bu engeli aşmak için faz transfer katalizörleri geliştirilmiştir.

- Taç eterler bu bağlamda da faz transfer katalizörü olarak işlev görür; metal katyonunu organik faza taşıyarak reaksiyonu mümkün kılar
- İyonik sıvılar (oda sıcaklığında sıvı olan tuzlar): uçucu ve yanıcı organik çözücülere yeşil bir alternatif sunar; hem çözücü hem katalizör görevini üstlenir
- Araştırmalar, iyonik sıvıların geçiş halini stabilize ederek aktivasyon enerjisini düşürdüğünü ortaya koymuştur

Arkeal Eter Lipidleri: Lipid Ayrımı

Bakteriler ve Ökaryotlar

Hücre zarlarında ester bağları (R–CO–O–R′) kullanırlar

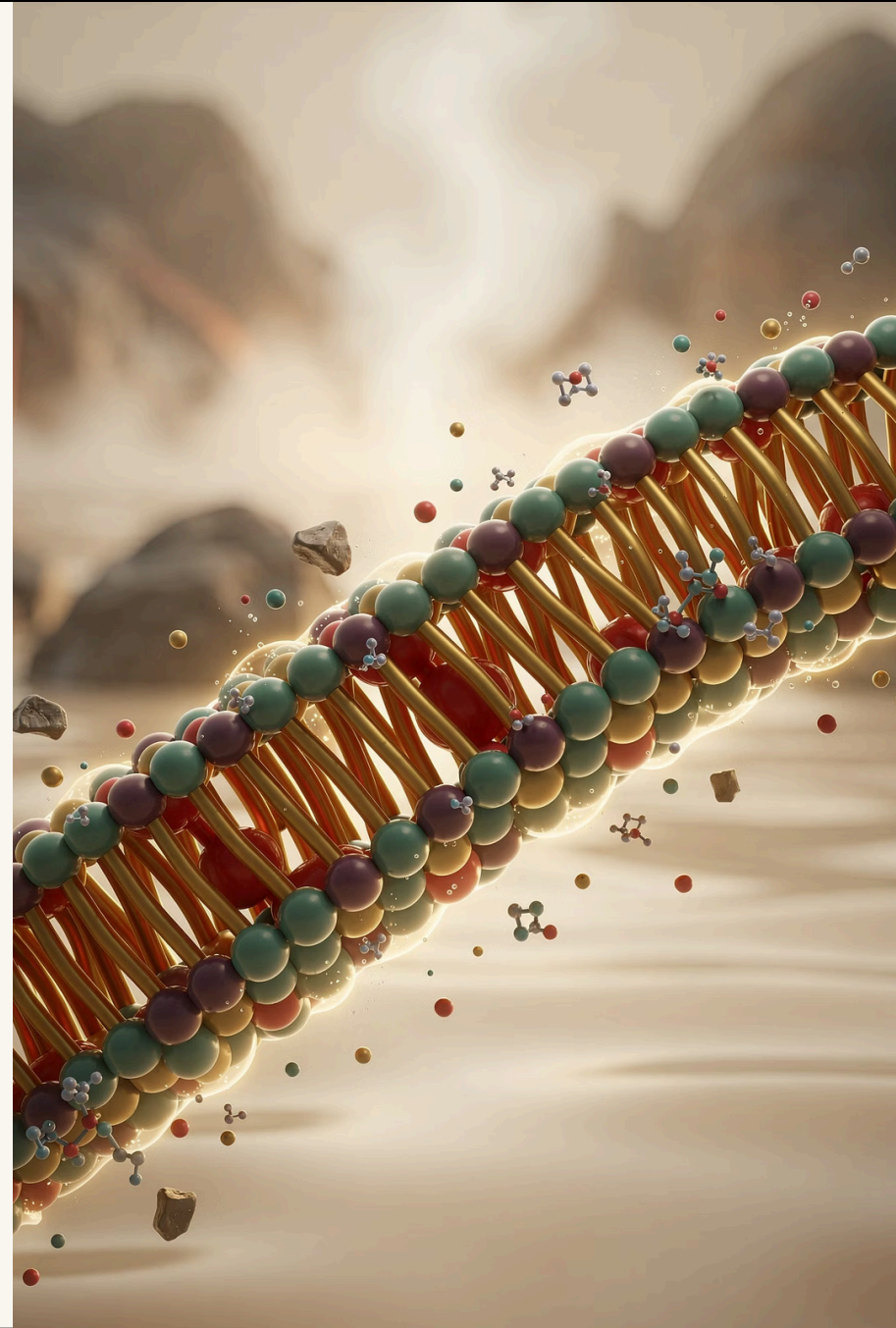
Arkealar

Üçüncü yaşam formu; eter bağlarını (R–O–R′) kullanır; volkanik bacalar, yüksek tuzlu göller veya aşırı asidik ortamlarda yaşarlar

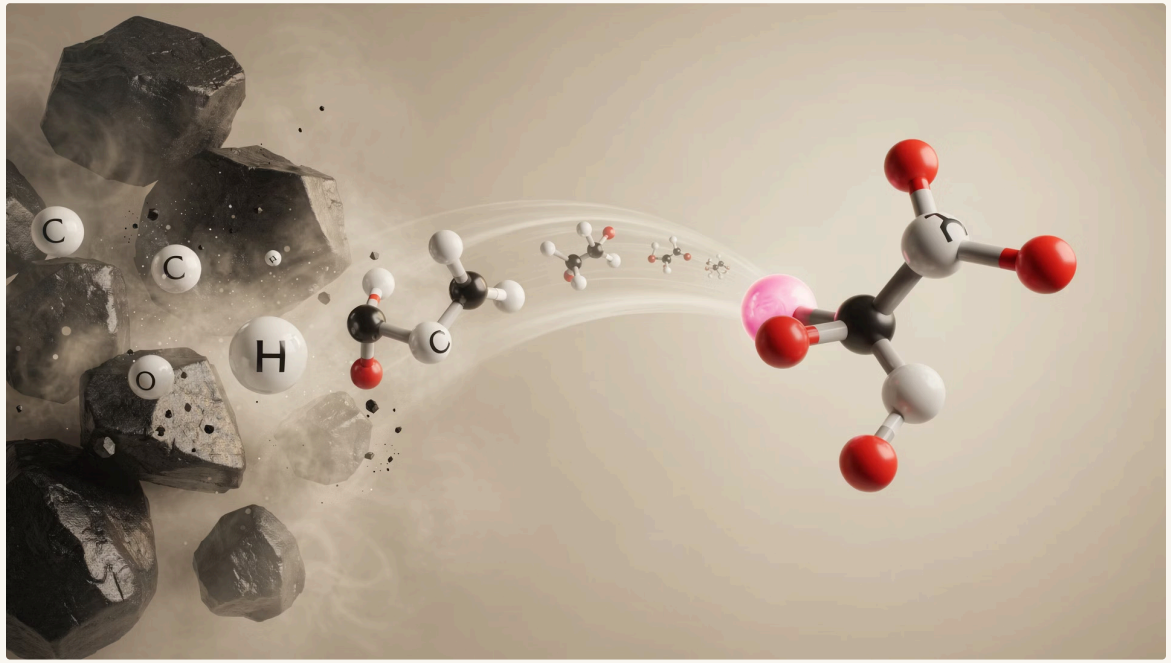
Kimyasal Dayanıklılık

Ester bağları yüksek sıcaklıkta hidroliz olarak kopmaya meyillidir; eter bağları ise kimyasal olarak çok daha dirençli ve kararlıdır

> Yaşanacak ortama uygun moleküler zırhın, hayatın en temel yapı taşında (hücre zarında) hazır edilmiş olması, ortamın şartlarını bilen bir tasarımın işaretidir.



Hammadde ve Eser Ayrımı: Anestezi Örneği

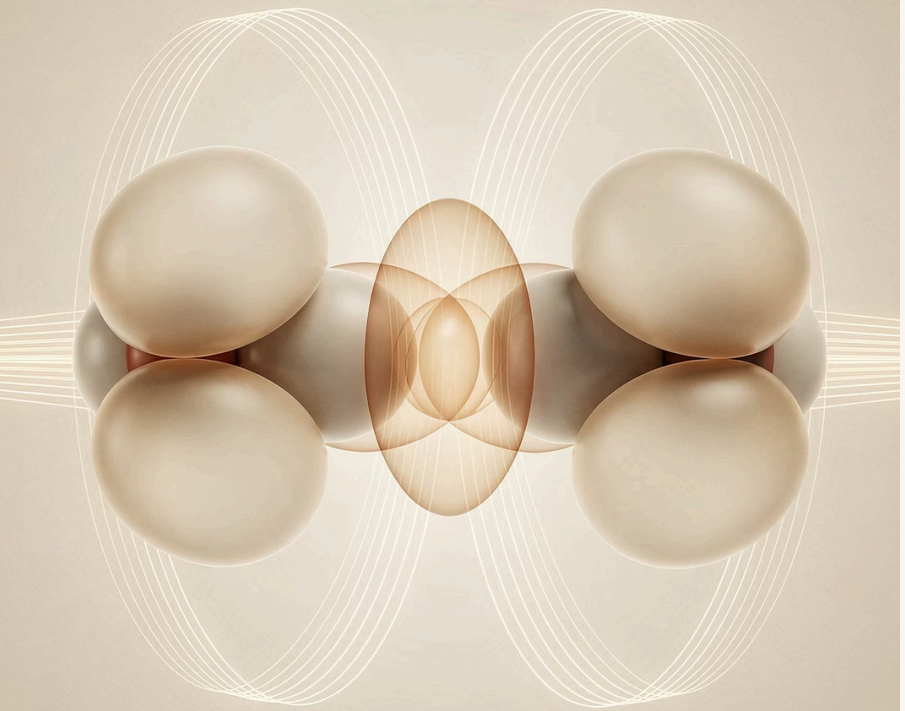


Karbon tek başına kömür hammaddesi, hidrojen yanıcı bir gaz, oksijen ise yakıcı bir gazdır.

Bu üç element $C_2H_5–O–C_2H_5$ formülüyle belirli bir oran, sayı ve geometriyle bir araya getirildiğinde; ne kömüre ne de yanıcı/yakıcı gazlara benzeyen, kendine özgü kokuya sahip, insan bilincini geçici olarak durduran dietil eter oluşmaktadır.

> Anestezi özelliği ne karbon atomunda ne de hidrojende saklıdır; bu özellik, parçaların belirli bir plan dahilinde tertip edilmesinden doğan ve sonradan kazandırılmış bir niteliktir.

Cansız atomlar, kendi aralarında toplanıp canlılar üzerinde biyolojik etki yapacak bir molekülü tasarlayamazlar.



Geometrik Zorunluluk ve Fail Sorunu

SN2 reaksiyonunun 180 derecelik hassas geometrik hizalanma zorunluluğu, moleküler düzeydeki nizamın somut bir örneğidir.

Fiziksel Yasaların Rolü

Fiziksel yasalar (elektron bulutlarının itmesi, enerji bariyerleri), olayların *nasıl* gerçekleştiğinin tarifini yapar; olayı *yapan* fail değildirler

Mantık Hatası

"Bunu termodinamik yasaları yaptı" demek, bir şiiri "gramer kuralları yazdı" demekle eşdeğer bir mantık hatasıdır

Düzenin Kaynağı

Kanunlar, var edilen bir düzenin insan zihnindeki isimlendirilmiş halidir; bu düzeni kuran ise ilim, irade ve kudret sahibi bir Müessir'dir

Sentez: Eterler ve Varlık Alemindeki Yerleri

Bu derste ele aldığımız her kavram — bağ açısından reaksiyon kinetiğine, arkeal zarlardan anesteziye — tek bir büyük tabloyu tamamlayan parçalardır.

Atomik Dizilim → Makroskobik Özellik

Aynı elementlerin farklı tertibinden farklı eterler, farklı etkiler

Kodlanmış Yapılar

SN2 mekanizmasının geometrik zorunluluğu, taç eterlerin angström hassasiyeti, arkeal zarların kimyasal dayanıklılığı: hepsi belirli işlevler için kodlanmış yapılardır

İki Farklı Soru

Maddenin "nasıl" davrandığı bilimin cevap verdiği sorudur; bu mükemmel işleyişi "kimin" inşa ettiği sorusu ise tefekkürün kapısını aralar